

⑫ 公開特許公報(A) 平2-19847

⑬ Int. Cl.³

G 03 F

7/022

7/004

7/38

識別記号

5 1 5

5 1 1

庁内整理番号

7267-2H

7267-2H

7267-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月23日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポジティブ及びネガティブ処理感放射線混合物及びレリーフパターンの作製方法

⑯ 特 願 平1-115256

⑰ 出 願 平1(1989)5月10日

優先権主張 ⑱ 1988年5月19日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 3817012.4

㉑ 発 明 者 ラインホルト、シユヴァルム ドイツ連邦共和国、6706、ヴァヘンハイム、アム、ヒユツテンヴィングルト、53

㉒ 発 明 者 ホルスト、ビンダー ドイツ連邦共和国、6840、ラムベルトハイム、ヘンデルシユトラーセ、3-5

㉓ 出 願 人 ビーエーエスエフ ア クチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、6700、ルードウィツヒスハーフェン、カール-ボツシュ-ストラーセ、38

㉔ 代 理 人 弁理士 田代 蒸治

明 細 書

1. 発明の名称

ポジティブ及びネガティブ処理感放射線混合物
及びレリーフパターンの作製方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ポリマー結合剤と、(b) 水性アルカリ現像剤に対する溶解性が酸の作用により高められ、少なくとも1個の、酸により分裂可能な基及び放射線の作用下に強酸を形成するさらに他の基を有する有機化合物とを含有する感放射線混合物であって、ポリマー結合剤(a)としてフェノールヒドロキシル基含有ポリマーとジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルとの反応生成物、或はフェノールヒドロキシル基含有モノマー化合物とジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルとの反応生成物の重合或は重縮合により得られる重合体或は重縮合物が使用されることを特徴とする混合物。

(2) 請求項(1)による感放射線混合物であって、ポリマー結合剤(a)においてポリマー中に当初から存在するフェノールヒドロキシル基の10乃至

100%をジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルと反応させることを特徴とする混合物。

(3) 上記請求項の何れか1項による感放射線混合物であって、ポリマー結合剤(a)としてp-クレゾール/ホルムアルデヒドを主体とするノボラックとジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルとの反応生成物が使用されることを特徴とする混合物。

(4) 請求項(1)或は(2)による感放射線混合物であって、ポリマー結合剤(a)として、ポリ-(p-ヒドロキシスチレン)、ポリ-(p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン)、或はp-ヒドロキシスチレン/p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン共重合体と、ジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルとの反応生成物が使用されていることを特徴とする混合物。

(5) 上記請求項の何れか1項による感放射線混合物であって、有機化合物(b)として、一般式(1)



x9

(1).

(式中 R^1 、 R^2 及び R^3 は互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ場合によりヘテロ原子を含有する脂肪族及び/或は芳香族基を意味し、或は R^1 乃至 R^3 の2個が互いに結合して環を形成するが、 R^1 乃至 R^3 の少なくとも1個は少なくとも1個の、酸により分裂可能な基を有し、 R^1 乃至 R^3 の1個は1個或は複数個のさらに他のスルホニウム塩基と、場合により酸により分裂可能な基を介して、結合されることができ、 X^{\ominus} は非求核性反対イオンを意味する)のスルホニウム塩が使用されることを特徴とする混合物。

図上記請求項の何れか1項による感放射線混合物が使用されることを特徴とする、レリーフパターン及びレリーフ面像を作製する方法。

図請求項図によるポジブレリーフパターンを作製方法であって、感放射線混合物の露光後80乃至90℃の温度に加熱し、次いでアルカリ性現像剤で現像することを中心とする方法。

図請求項図によるネガブレリーフ作製方法であって、感放射線混合物の露光後120乃至200

℃の温度に加熱し、次いでアルカリ性現像剤で現像することを中心とする方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明はポリマー結合剤と、少なくとも1個の酸により分裂可能な結合を有し、放射線の作用下に強酸を形成し、アルカリ水溶液に対する溶解性が酸の作用により高められる有機化合物とを含有するポジティブ及びネガティブ処理感放射線混合物に関するものである。このような混合物は紫外線、電子線及びX線に対して感応し、ことにレジスト材料として適当である。

(従来技術)

ポジティブ処理感放射線混合物は公知である。ことに、アルカリ水溶液に可溶性の結合剤、例えばノボラック或はポリー(p-ビニルフェノール)エンにローキノンジアジドを含有するポジティブ処理レジスト材料は商業的に使用されている。しかしながら、このような感光性組成物はことに短波長放射線に対する感度が部分的に不十分である。

一次的光反応で成る化合物をもたらし、これが放射線と無関係に二次的触媒反応を誘起させる感放射線組成物の感度向上も同様に公知である。例えば米国特許3915706号明細書には、強酸を形成し、次いでこれが二次的反応で酸安定基、例えばポリアルデヒド基を分裂させる光開始剤が開示されている。

さらに結合剤としてアルカリ水溶液に可溶性のポリマーと、光化学的に強酸を形成する化合物と、酸の作用によりアルカリ性現像剤に対する溶解性が高められる他の化合物とを含有する、酸分裂可能な化合物を主体とする感放射線混合物も公知である(西独特許出願3406927号公報)。光化学的に強酸を形成する化合物としては、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム及びヨードニウム各化合物と、ハロゲン化合物とが挙げられる。これらオニウム塩をレジスト材料中の光化学的酸供与体として使用することは、例えば米国特許4491828号明細書からも公知である。レジスト材料にオニウム塩を使用することに関して、Org.

Coatings and Appln. Polym. Sci. 48 (1985) 65-69頁におけるクリベロ(Crivello)の論稿中に概説されている。この光開始剤の欠点は、放射線の作用により、酸を形成する以外には、アルカリ性現像剤に対する溶解性を高めるべきさらに他の光化学生成物をもたさないことである。さらにこの混合物は上記3成分を必須とすることである。

酸安定基としてブチルカルボナート或はブチルエステルを有するポリマーと、光化学的酸供与体とを有する感放射線混合物は、例えば米国特許4491828号及び仏国特許出願2570844号公報から公知である。この混合物はポジティブ処理もネガティブ処理も可能であって、極性溶媒でも非極性溶媒でも現像される。

またテトラヒドロピラニルエーテル、酸供与光開始剤及び場合によりポリマー結合剤を含有する感光性記録材料(西独特許出願2306248号公報)も公知である。この混合物はポジティブ処理のみである。

さらにフェノール樹脂、特殊なノボラック及び

オニウム塩から成るポジティブ及びネガティブ処理混合物も公知である。この混合物は放射線露光し、アルカリ性現像剤で現像する場合にポジティブ処理する。またこの混合物を加熱し、これにより露光領域をアルカリ性現像剤に対して不溶性に変え、次いで全面露光することにより非露光領域をアルカリ可溶性に変え、しかる後にアルカリ現像液で洗除する場合にネガティブ処理する（ヨーロッパ特許出願148411号公報）。しかしながら、ポジティブ処理混合物は感度が悪く、ネガティブ処理混合物としては処理工程数が多過ぎるという欠点がある。

西独特許出願3721741号公報には、アルカリ水溶液に可溶性のポリマー結合剤と、水性アルカリ現像剤に対する溶解性が酸の作用により高められ、酸による分裂可能な基を少なくとも1個含有し、放射線作用下に強酸を形成する有機化合物とを含有する感放射線混合物が記載されている。この混合物はネガティブ処理される。

本発明の目的乃至課題は、アルカリ水溶液で現像され、しかもポジティブ処理もネガティブ処理も可

能な、レリーフパターン作製用の高活性感放射線組成物を提供することである。

(発明の要約)

しかるに何らの追加的処理工程を必要とすることなくポジティブ処理もネガティブ処理も可能な、高感度のアルカリ現像し得る感放射線混合物が本発明により提供され得ることが見出された。

本発明の対象は、(a)ポリマー結合剤と、(b)水性アルカリ現像剤に対する溶解性が酸の作用により高められ、少なくとも1個の、酸により分裂可能な基及び放射線の作用下に強酸を形成するさらに他の基を有する有機化合物とを含有する感放射線混合物であって、ポリマー結合剤(a)としてフェノールヒドロキシル基含有ポリマーとジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルとの反応生成物、或はフェノールヒドロキシル基含有モノマー化合物とジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルとの反応生成物の重合或は重縮合により得られる重合体或は重縮合物が使用されることを特徴とする混合物である。

上記ポリマー結合剤(a)中において、ポリマー中に当初から存在するフェノールヒドロキシル基の10乃至100%をジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルと反応させることが好ましく、このポリマー結合剤(a)としてp-クレゾール/ホルムアルデヒドを主体とするノボラックとジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルとの反応生成物か、或はポリマー(p-ヒドロキシステレン、ポリマー(p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン)或はp-ヒドロキシステレン/p-ヒドロキシ-α-メチルスチレンの共重合体と、ジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルとの反応生成物を使用するのが好ましい。

上記有機化合物 (b)として一般式(I)



(式中R¹、R²及びR³は互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ場合によりヘテロ原子を含有する脂肪族及び/或は芳香族基を意味し、或はR¹乃至R³の2個が互いに結合して環を形成する

が、R¹乃至R³の少なくとも1個は少なくとも1個の、酸により分裂可能な基を有し、R¹乃至R³の1個は1個或は複数個のさらに他のスルホニウム塩基と、場合により酸により分裂可能な基を介して、結合されることができ、X[⊖]は非求核性反対イオンを意味する)のスルホニウム塩を使用するのがことに好ましい。

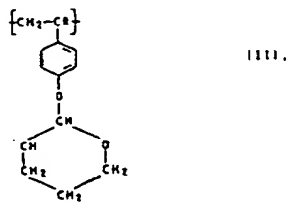
本発明は、また上記の如き本発明による感放射線混合物を彫形成材料として使用すレリーフパターン及びレリーフ画像の作製方法もその対象とする。

本発明による感放射線混合物を露光後、80乃至90℃の温度に加熱し、次いでアルカリ現像剤で現像することにより、ポジティブレジストパターンが得られる。また上記と同様にして、ただし露光後に120乃至200℃の温度に加熱することによりネガティブレジストパターンが得られる。

本発明感放射線混合物の各組成成分を以下に逐一説明する。

(発明の構成)

本発明に使用されるポリマー結合剤(a)を製造するための出発材料としては、フェノール樹脂、例えばノボラック、ことにp-クレゾール/ホルムアルデヒドを主体とするノボラック、ポリー(p-ヒドロキシスチレン)、ポリー(p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン)或はp-ヒドロキシスチレン/p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン共重合体が挙げられる。これらは全体的或は部分的にジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルと反応せしめられ、例えばジヒドロピランとの反応生成物の場合には、一般式(II)の基が導入される。



式中Rは水素或は炭素原子1乃至3個を有する

ン、p-(テトラヒドロピラン-2-イル-オキシ)-スチレン及びp-ヒドロキシ-α-メチルスチレンが好ましい。

ヒドロキシスチレンを主体とするこれらのポリマーは、重合類似反応により、例えばポリー(p-ヒドロキシスチレン)をそれぞれ化学量論的量の或はこの理論量より少ない量の、例えばジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルと反応せしめられる。

アルキルビニルエーテルとしては、1乃至8個の、好ましくは2乃至6個、ことに2乃至4個の炭素原子をアルキル基中に有する、直鎖、分枝或は環式のもの挙げられる。ことに好ましいのはフェノールヒドロキシ基を有する縮合物或は重合体をジヒドロピランとにより置換したものである。

本発明においてポリマー結合剤におけるフェノールヒドロキシ基の10乃至100%、ことに15乃至30%が、アルキルビニルエーテル或はジヒドロピランでエーテル化されるのが好ましい。

アルキルを意味する。

ノボラック(出発材料)としては、例えば「ソリッド、スタット、テクノロジー」1984年8月号115-120頁におけるT.パンパローネ(Pampalone)の論稿「ノボラック、レジンス、ユーズド、イン、ポジティブ、レジスト、システムズ」に記載されているものが使用される。特殊な用途、例えば短波長紫外線露光用には、p-クレゾール及びホルムアルデヒドからノボラックが好ましい。

次いでノボラックは、例えばエチルアセタート中において、触媒的量の塩酸の存在下に、ジヒドロピラン或はアルキルビニルエーテルと反応せしめられ、フェノールOH基が全部或は部分的に代替される。

ヒドロキシスチレンを主体とするフェノール樹脂は、慣用の方法により種々の不飽和モノマーをラジカル共重合或はイオン共重合して製造される。共重合せしめられるべき不飽和モノマーは、置換或非置換ヒドロキシスチレン、例えばp-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン

共重合体(a)の組成はH-NMRスペクトロスコープにより測定される。

本発明感放射線混合物中に、組成分(a)は70乃至88%、ことに80乃至95%含有される。

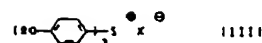
有機化合物(b)としては、少なくとも1個のスルホニウム塩基と、少なくとも1個のヒープチルカルボナート基或は少なくとも1個のシリルエーテル基とを含有するものが好ましい。しかしながら、放射線照射により強酸を形成し、同一分子内に酸により分裂可能な基を含有するものであれば上記以外の化合物も使用され得る。

好ましいこのような有機化合物は一般式(I)



で表されるものである。

R¹、R²及びR³は互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ場合によりヘテロ原子を有する脂肪族及び/或は芳香族基を意味し、或はR¹乃至R³のうちの2個が結合して環を形成するが、R¹乃至R³の少なくとも1個は少なくとも1個の炭に



より分裂可能な基を含有し、 R^1 乃至 R^2 の1個は1個或は複数個の他のスルホニウム塩基と、場合により酸により分裂可能な基を介して、結合されることができ、 X^\ominus は非求核性反対イオンを意味する。具体的には例えば反対イオンとしてヘキサフルオロアルセナート、ヘキサフルオロアンチモナート、ヘキサフルオロホスファート及び/或はヘキサフルオロカルボナートを有するジメチル-4- α -ブトキシカルボニルオキシフェニル-スルホニウム塩、上記反対イオンを有するフェニル-ビス-(4- α -ブトキシカルボニルオキシフェニル)-スルホニウム塩、上記反対イオンを有するトリス-(4- α -ブトキシカルボニルオキシフェニル)-スルホニウム塩、上記反対イオンを有する4-ヒドロキシフェニル-ビス-(4- α -ブトキシカルボニルオキシフェニル)-スルホニウム塩或は上記反対イオンを有する1-ナフチル-4-トリメチルシリルオキシテトラメチレン-スルホニウム塩である。

ことに好ましい有機化合物(b)は一般式(Ⅲ)

254nmラインが使用され、また248nm(KrF)のエキシマレーザ光が使用される。従って感放射線記録材料はこの波長帯域においてなるべく低い光学密度を持たねばならない。このような用途のためにはノボラックを主体とする本発明におけるポリマー結合剤は、ヒドロキシステレンを主体とするポリマー結合剤がこの特殊な用途のために使用される場合に比し不適当である。

ポジティブリーフパターン作製のための本発明方法においては、本質的に本発明感放射線混合物から成る感放射線記録層は、80乃至90℃の温度に加熱することにより露光領域の水性アルカリ溶媒に対する溶解性が増大せしめられ、この露光領域が水性アルカリ現像剤により選択的に洗除され得る程度に画像形成露光される。

ネガティブリーフパターン作製のための本発明方法においては、感放射線記録層は、120乃至200℃の温度に加熱することにより露光領域の水性アルカリ現像剤に対して最早溶解しなくなる程度に画像形成露光される。非露光領域はこの処

で覆されるものである。Rは水素、 α -ブトキシカルボニル及び/或はトリアルキルシリルを意味するが、Rのうち少なくとも1個は水素であってはならない。

上述スルホニウム塩の製造法は、例えば西独特許出願公開3721741号及び3721740号公報に記載されている。

この有機化合物(b)は、本発明混合物中組成分(a)と(b)の合計量に対して、一般に2乃至30重量%、ことに5乃至20重量%含有される。

本発明感放射線混合物は、X線、電子ビーム、紫外線に対して感応する。長波長紫外線から可視光線波長域まで感応するように、場合により微量の増感剤、例えばビレン、ベリレンを添加することができる。特殊な波長範囲、例えば短波長紫外線帯域(<300nm)における露光のため、それぞれの露光波長における高い透明度が要求される。水銀灯を主体とする慣用の露光装置においては

理により逆に水性アルカリ現像剤により完全に洗除される。

フェノール系モノマー組成分の10乃至100%がアルキルビニルエーテル或はジヒドロピランと反応せしめられたポリマー結合剤(a)、例えばポリ-p-ヒドロキシステレンと、組成分(a)と(b)の合計量に対して5乃至20重量%、ことに5乃至15重量%の化合物(b)とを、適当な不活性溶媒、例えばメチルグリコールアセタート或はメチルプロピレングリコールアセタートに溶解させ、固体分含有量を10乃至30重量%となるようにする。

この溶液を0.2 μ m網目のフィルターで過濾する。このレジスト溶液を1000乃至10000rpmの回転数でウエハ(例えば表面を酸化させた硅素ウエハ)上に遠心力塗布して、レジストフィルム(厚さ約1 μ m)を形成する。このウエハを90乃至80℃で1乃至5分間加熱する。形成層をクロム被覆石英マスクを介して水銀灯紫外線、エキシマレーザ光、電子ビーム或はX線により露光処理する。

露光時間を60乃至80℃で5秒乃至2分間、或は120乃至200℃で10秒乃至2分間加熱する。このように熱処理された膜をアルカリ現像剤で現像処理し、80乃至80℃の低温熱処理をした場合には露光領域が選択的に溶解洗除され、120℃以上の高温熱処理した場合には非露光領域が選択的に溶解洗除される。

現像剤としては市販の、例えばナトリウムヒドロキシド、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム或はナトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを主体とする市販のものが使用される。

本発明露光樹脂混合物は、ことに高感度、良好な解像度、処理の容易性を示し、従って短波長紫外線によるリトグラフィーに特に適する。

以下の実施例における部及びパーセントは明示されない限りすべて重量部及び重量%である。

ポリマーの合成

分子量 \bar{M}_n (光散乱)62000g/モルのポリ(ｐ-ヒドロキシステレン)2部をエチルアセタート20部に溶解させる。これにジヒドロピラン10

部及び塩化酸0.5部を添加する。この混合物を室温において62時間反応させ、次いでリグロイン中に沈澱させる。生成ポリマーを希釈炭酸水素ナトリウムで洗浄し、50℃減圧下に乾燥する。そのIRスペクトロブ及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトロブ分析により、フェノールOHが完全にエーテル化されており、ポリ(ｐ-ヒドロキシステレン)のナトラヒドロピラニルエーテルの形成されていることが認められる。

同様にしてそれぞれ理論量のジヒドロピランを添加して、部分的にエーテル化されたフェノール基を有するポリマーが製造される。

実施例1

(レジスト溶液の調製)

10部のトリス-(4-ｔ-ブトキシカルボニルオキシフェニル)-スルホニウムヘキサフルオロアルセナート、80部の、ｐ-ヒドロキシステレン/ｐ-2-ナトラヒドロピラニル-オキシステレン(75:25)共重合体(分子量 \bar{M}_n =22000g/モル(GPC))及び400部のメチルプロピレ

ングリコールアセタートからフォトレジスト溶液を調製する。この溶液を0.2 μm 網目のフィルターで通過する。

(リトグラフィー試験)

(a) ポジティブ法

レジスト溶液を7900rpmの回転数でSiO₂被覆珪ウエハ上に遠心力塗布し、1.07 μm 厚さの膜を形成する。このウエハを80℃で1分間乾燥し、次いでテストマスクを通して波長248nmのエキシマレーザー光で15秒間接触法で画像形成露光に付し、次いで70℃で80秒間熱処理し、アルカリ現像剤(pH値12.3)で80秒間現像処理する。露光領域は完全に洗除され、マスクのポジティブ画像を有するレジストパターンが得られる。感度は100mJ/cm²である。

(b) ネガティブ法

上記(a)のようにしてレジスト溶液を遠心力塗布し(膜厚さ1.005 μm)、80℃で1分間加熱する。次いでテストマスクを接触装置し、波長248nmのエキシマレーザー光で20秒間画像形成露

光し、次いで120℃で1分間熱処理する。アルカリ性現像剤(pH12.3)により80秒間現像すると、非露光領域は完全に洗除されるが、露光領域は約1 μm の厚さの膜が残存する。感度は70mJ/cm²で、マスクのネガティブパターンが形成される。

実施例2

10部のトリス-(4-ｔ-ブトキシカルボニルオキシフェニル)-スルホニウムヘキサフルオロホスファート、80部の、ｐ-ヒドロキシステレン/ｐ-2-ナトラヒドロピラニル-オキシステレン(80:10)共重合体(分子量 \bar{M}_n =16500g/モル(GPC))及び400部のメチルプロピレングリコールアセタートからフォトレジスト溶液を調製する。次いでこの溶液を0.2 μm 網目のスクリーンで通過する。

このレジスト溶液を9820rpmの回転数でSiO₂被覆珪ウエハ上に遠心力塗布して0.98 μm 厚さの膜を形成する。このウエハを90℃で1分間乾燥し、次いでテストマスクを接触装置して波長248

■のエキシマレーザー光で15秒間露光形成露光し、次いで80℃で60秒間熱処理する。pH値12.3の現像液で60秒間現像処理すると、露光領域は完全に洗除され、マスクのポジナブ再生露像を有するレリーフパターンが得られる。感度は 250 mJ/cm^2 である。

上記混合物を120℃で熱処理すると相当するネガナブパターンが得られる。感度は 100 mJ/cm^2 である。

代理人弁理士 田代 烈 治